

## 열대과일, 감귤류 및 인과류의 과일 부위별 잔류농약 안전성 검토

잔류농약검사팀

박경애 · 이정숙 · 정소영 · 조성애 · 김남훈 · 김윤희  
박혜원 · 류희진 · 이정미 · 유인실 · 정 권

## Monitoring of Pesticide Residues in Peel, Fruit and Pulp of Tropical, Citrus, and Pome Fruits

*Residue Pesticide Inspection Team*

**Kyung-ai Park, Jeong-sook Lee, So-young Jung,  
Sung-ae Jo, Nam-hoon Kim, Yun-hee Kim, Hae-won Park,  
Hoe-jin Ryu, Jeong-mi Lee, In-sil Yu and Kweon Jung**

### Abstract

Analysis of 201 fruits samples collected from Gangbuk in Seoul during the nine months from November 2014 to July 2015 was performed using the multi-residue method recommended in the Korea Food Code. The main pesticides identified in fruits were chlorfenapyr, chlorpyrifos, cyprodinil, endosulfan, fludioxonil, imazalil, iprodione, and procymidone. Residues above the MRL were detected in 14.7% of the whole fruits; and in particular, 46.2% of the lemons. However, when pulp and peel of whole fruits, in which pesticide residues was detected, were analyzed separately, residues were detected only in the pulp of kiwi fruits. A risk assessment of pesticide residues in citrus fruits and tropical fruits was performed by comparing calculated estimated daily intake(EDI) against acceptable daily intake(ADI). The EDI to ADI ratios ranged between 0.00007 and 0.06352%, indicating that the pesticides detected are not present at concentrations that are harmful to human health.

**Key words** : fruit, peel, pulp, residual pesticide, risk assessment

## 서 론

과일은 다양한 생리활성물질이 함유되어 있어 암, 당뇨, 심혈관질환, 신경변성질환 등의 질병을 예방하고 피부 미용 및 다이어트에 도움을 주며(1~2), 식물성 자원 중 항산화능이 가장 뛰어나 플라보노이드, 타닌, 카테킨 등의 폴리페놀 성분 뿐 아니라 비타민 C, 토코페롤, 카로티노이드 등의 항산화 비타민이 활성산소와 같은 자유라디칼을 소거하여 노화억제에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다(3~4).

경제발전예 따라 생활수준이 향상되고, 노화억제와 성인병 예방 등 건강에 대한 관심이 높아지면서 과일의 섭취가 매년 꾸준히 증가하고 있다. 과일 소비가 국내에서 생산되는 과일 위주였으나 자유무역협정 즉 FTA 체결 이후 다양한 품목의 과일이 수입되었고 2013년 국내산 과일 생산량은 2,522천 톤, 수입한 과일은 682천 톤으로 국내생산량의 27% 수준이었다(5~6).

최근 10년간 과일류 수입동향을 살펴보면 FTA 체결 이전인 2003년 대비 수입금액은 3.3배, 수입량은 1.5배 증가 하였는데, 수입단가 상승 및 체리 등 고가과일의 수입증가로 수입량보다 수입금액의 증가폭이 크게 나타났다. 수입량이 많은 5대 수입 과일 품목은 2003년에는 오렌지, 바나나, 키위, 포도, 파인애플 순이었으나 2013년에는 바나나, 오렌지, 포도, 체리, 파인애플 순이었다. 2003년에는 오렌지와 바나나가 전체 수입과일의 70% 이상을 차지하고 5대 수입과일의 비중이 92.5%로 높았으나, 2013년에는 5대 수입과일의 비중이 84.9%로 감소한 반면, 레몬, 망고, 자몽 등 그 밖의 과일이 15.1%를 차지하여 수입과일의 품목이 다양화되었다(6).

오래전부터 사용되어 온 농약은 농산물의 수확량 증가, 병해충으로 인한 피해 감소, 생산비 감소, 노동력 절감, 농산물의 품질향상 뿐 만 아니라 곤충이나 설치류로부터 전염되는 질병을 막아주는 등의 많은 장점이 있다(7). 그러나 작물에 살포된 농약은 그 특성이나 환경 조건에 따라 감소하지만 일부는 자연에서 환경 친화적으로 분해되지 않고 안정적 상태로 존재하며 식품을 통해 인체에 축적

될 수 있는 위험성이 있다(8).

농약의 오·남용으로 농산물에 과다하게 잔류할 경우 그 독성으로 인해 인체에 유해 할 수도 있으므로, 국내 농산물은 출하일로부터 일정 기간 내에는 농약살포를 금지함으로써 잔류농약이 농산물에 과다하게 남지 않도록 국가에서 최대잔류허용기준(MRL) 및 농약안전사용 기준을 설정하여 관리하고 있다. 그러나 수입과일인 경우 재배기간에 농약살포 뿐 만 아니라 수입 과일 특성상 오랜 기간 저장 및 보관을 하며 장거리 수송이 요구되기 때문에 이송 중 곰팡이나 곤충으로부터의 피해를 방지하기 위해 수확 후 농약살포가 합법적으로 인정되고 있다(9, 10).

수입농산물에 대한 정밀검사는 최초 수입, 무작위표본검사, 부적합 이력이 있는 농산물에 대해서 실시하고 있으며, 2012년 수입 농·임산물 중 무작위표본검사를 포함한 정밀검사는 전체 수입 농·임산물의 16.7%에 불과하다(11). 2014년 기준치를 89.5배 초과하는 농약성분이 검출된 바나나는 이러한 허술한 수입과일 통관체계의 일면을 보여준 것이라 볼 수 있으며 앞으로 시민의 안전을 위해 유통되는 수입농산물에 대한 지속적이고 체계적인 안전성 관리가 더욱 필요할 것이다.

본 연구에서는 서울강북지역에 유통되는 국내 및 수입 과일 중 껍질을 제거하고 섭취하는 과일, 감귤류 5품목 65건, 열대과일류 6품목 73건, 인과류 3품목 63건 총 14품목 201건에 대해 농약 잔류실태를 조사하였으며, 잔류농약이 검출된 과일에 대해 과육, 과피 분리 실험을 병행하여 과일의 부위별 잔류농약 안전성을 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

2014년 11월 2일부터 2015년 7월 31일까지 서울시 강북지역에 유통되는 과일 중 껍질을 제거하고 섭취하는 과일을 수거하여 과일에 잔류하는 농약을 분석하였으며, 과일의 종류와 원산지는 표 1과 같다.

감귤류 5품목 65건, 열대과일류 6품목 73건,

**Table 1.** List of samples and detection ratio of residue pesticide

Group	Commodity	Total no. of samples detected	No. of sample of detection	Percentage of detection (%)	No. of samples		Percentage of detection(%)		Origin
					Domestic	Imported	Domestic	Imported	
	Total	201	30	14.9	97	104	7.1	22.1	
	Sub Total	65	19	29.2	29	36	9.2	68.4	
Citrus Fruits	Mandarin	21	6	28.6	21	0	28.6	-	Korea(21)
	Lemon	13	6	46.2	0	13	-	46.2	Chile(2), USA(11)
	Orange	12	5	41.7	0	12	-	41.7	Chile(1), Republic of South Africa(1), USA(10)
	Grapefruit	10	2	20.0	0	10	-	20.0	Israel(1), Republic of South Africa(4), USA(5)
	Other citrus fruit <sup>1)</sup>	9	0	0	8	12)	-	-	Korea(8), Mexico(1)
	Sub Total	73	11	15.1	5	68	20.0	14.7	
Tropical Fruits	Mango	14	4	28.6	0	14	-	28.6	Philippines(8), Taiwan(1), Thai(3), Vietnam(2)
	Banana	26	4	15.4	0	26	-	15.4	Peru(1), Philippines(25)
	Avocado	2	0	0	0	2	-	-	New zealand(2)
	Kiwi	19	3	15.8	5	14	20.0	14.3	Chile(4), Italy(1), Korea(5), New zealand(9)
	Pineapple	10	0	0	0	10	-	-	Philippines(10)
	Papaya	2	0	0	0	2	-	-	Mexico(1), Philippines(1)
	Sub Total	63	0	0	63	0	-	-	
Pome Fruits	Persimmon	14	0	0	14	0	-	-	Korea(14)
	Apple	17	0	0	17	0	-	-	Korea(17)
	Pear	32	0	0	32	0	-	-	Korea(32)

1) Lime(1), Cheonhaehyang(4), and Harlabong(4) : parenthesis value is the no. of sample

2) Lime

인과류 3품목 63건으로 총 14품목 201건을 검체로 사용하였으며, 국내산과 수입산으로 구분하면 국내산 과일이 97건, 수입과일은 104건으로 국내산과 수입과일의 비중은 각각 48.3%와 51.7%였다. 과일종류별로 수입과일의 비중을 살펴보면 감귤류 65건 중 감귤 21건 및 한라봉 등의 기타감귤류 8건은 국내산 과일이었으며, 나머지 36건은 수입과일로 감귤류의 수입과일 비중은 55.4%였다. 열대과일류 73건 중 키위 5건만 국내산 과일이었으며 나머지 68건은 수입과일로 수입과일의 비중이 93.2%였고, 사과류 63건은 모두 국내산이었다. 수입과일 종류별로 원산지를 구분하면, 감귤류는 미국산이 72.2%, 남아프리카공화국산이 13.9%, 칠레산 8.3%이었고 그 외 멕시코와 이스라엘산이 각각 2.8%였다. 열대과일류는 필리핀산이 64.7%, 뉴질랜드산 16.2%, 칠레산 5.9%이었으며, 태국산이 4.4%, 베트남산이 2.9%, 그리고 대만, 멕시코, 페루산이 각각 1.5%였다.

## 2. 시약 및 기기

농약 모든 분석대상 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH사(Augsburg, 독일), Chem Service 사(West Chester, USA), Sigma-Aldrich사(St. Louis, USA), Honeywell사(Wunstorfer, Germany)의 제품을 사용하였다. 순도 91.5%의 사이퍼메트린을 제외한 모든 표준물질의 순도는 98% 이상이

었다. 잔류농약 분석용 아세토나이트릴은 JT & Baker 사(Center Valley, USA) 제품을 사용하였고, 아세톤과 헥산은 Kanto Chemical사(Tokyo, Japan) 제품을 사용하였으며, Florisil 카트리지(Santa Clara, USA)로 시료를 정제하였다.

분석에 사용된 GC는 Agilent Technologies의 HP 6890 및 7890 제품으로 유기염소계농약은 전자포획검출기(ECD)를 연결하여 사용하였고, 유기인계 농약은 질소인검출기(NPD)로 분석하였다. 농약 검출 확인을 위한 질량검출기(MSD)는 HP 5973 모델을 사용하였다.

## 3. 분석방법

과일을 식품공전에 따라 해당 부위를 제거한 후 검체로 사용하였다(12). 사과, 배는 심 및 양쪽 오목한 부분을 제거, 감은 받침과 씨 제거, 바나나와 키위는 꼭지 제거, 망고는 씨 제거, 과인애플은 왕관부분을 제거한 나머지 전체를, 그리고 감귤류와 파파야는 과일 전체를 검체로 사용하였다. 시료 전처리 및 분석은 식품공전 중 식품 중 잔류농약 분석법의 다중농약다성분 분석법 제2법에 따라 분석하였으며, 잔류농약이 검출된 과일에 대해 과일의 과육과 과피를 분리하여 같은 실험을 병행 실시하여 부위별 농약 잔류량을 확인하였다. 잔류농약 분석에 사용된 기기의 분석조건은 표 2~3과 같다.

**Table 2.** Operating conditions of GC- $\mu$ ECD/NPD for analysis of residual pesticides

Parts	$\mu$ Electron Capture Detector	Nitrogen Phosphorus Detector
Column	Agilent 19091 J-413 HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane (30.0 m $\times$ 250 $\mu$ m $\times$ 0.25 $\mu$ m)	J&W123-0732 (30.0 m $\times$ 250 $\mu$ m $\times$ 0.25 $\mu$ m)
Carrier gas flow	N <sub>2</sub> , 1.2 mL/min.	N <sub>2</sub> , 1.4 mL/min.
Injector temp.	230°C	210°C
Detector temp.	280°C	325°C
Split mode	Splitless	Splitless
Oven Temp.	150°C (1 min.) $\rightarrow$ 12°C/min. $\rightarrow$ 240°C (2 min.) $\rightarrow$ 10°C/min. $\rightarrow$ 280°C (13.5 min.)	110°C (1 min.) $\rightarrow$ 15°C/min. $\rightarrow$ 200°C (8 min.) $\rightarrow$ 10°C/min. $\rightarrow$ 260°C (8 min.)

## 결과 및 고찰

### 1. 분석기기의 검출한계 및 정량한계

과일의 잔류농약 분석에서 8종의 농약이 검출되었으며 이들 농약에 대한 검출한계와 정량한계를

구하여 표 4에 나타내었다. 검출된 농약은 살균제 5종과 살충제 3종으로 살균제로는 사이프로디닐, 플루디옥소닐, 이마잘릴, 이프로디온, 프로사이미돈이 검출되었으며, 살충제로는 클로르페나피르, 클로르피리포스, 그리고 엔도설판이 검출되었다.

**Table 3.** Residual pesticide operating conditions of GC-MSD

Parts		HP-6890GC + 5975MSD	
Column	HP-5MS	5% Phenyl Methyl Siloxane(30.0 m × 250 μm × 0.25 μm)	
Carrier gas flow		He, 1.5 mL/min.	
Temp.	Oven	100°C (2 min.) → 10°C/min. → 280°C (15 min.) → 10°C/min. → 280°C (11 min.)	
	Injector	230°C	
	Split mode	Splitless	
MSD parameter	Ionization Method	Electron impact at 70eV	
	Ion source temp.	230°C	
	Transfer line temp.	280°C	
	Scan range	50~550 m/z(2.91 scan/sec)	

**Table 4.** LOD and LOQ values of pesticide detected in fruits

Use	Pesticide class	Pesticides	LOD <sup>1)</sup> (μg/μℓ)	LOQ <sup>2)</sup> (μg/μℓ)	Linearity Range (μg/μℓ)
Fungicide	Anilinopyrimidine	Cyprodinil	0.0018	0.0055	0.0580~0.2316
	Phenylpyrrole	Fludioxonil	0.0129	0.0392	0.1650~0.6600
	Imidazole	Imazalil	0.0124	0.0375	0.0169~0.0677
	Dicarboximide	Iprodion	0.0220	0.0680	0.0736~0.2943
	Dicarboximide	Procymidone	0.0058	0.0176	0.0091~0.0364
Insecticide	Pyrazole	Chlorfenapyr	0.0005	0.0015	0.0027~0.0108
	Organophosphorous	Chlorpyrifos	0.0014	0.0043	0.0062~0.0250
	Organochlorine	Endosulfan-α	0.0016	0.0050	0.0036~0.0145
	Organochlorine	Endosulfan-β	0.0021	0.0062	0.0045~0.0178
	Cyclodiene, Organochlorine	Endosulfan-SO <sub>4</sub>	0.0021	0.0062	0.0114~0.0458

1) LOD : Limit of detection

2) LOQ : Limit of quantification

검출된 농약성분에 대한 검출한계(LOD : Limit of detection)와 정량한계(LOQ : Limit of quantification) 값을 구하기 위해 검출된 성분의 최저 한계에 가까운 낮은 농도에서 표준용액을 만들었다. 표준용액을 이용하여 ECD분석 농약인 클로르피리포스, 클로르페나피르, 이프로디온, 프로사이미돈, 그리고 엔도설판은 0.0027~0.2943 mg/kg의 농도로, NPD 분석 농약인 플루디옥소닐과 사이프로디닐은 0.0580~0.6600 mg/kg의 농도범위에서 3단계 표준용액을 만들어 사용하였다. 각각의 농도에 대해 5회 반복 주입한 후 검량선을 구하였으며, 검량선의 y절편의 표준편차(SD : Standard deviation)와 기울기(Slope)의 평균값을 이용 아래 식 ①과 식 ②로 부터 검출한계 및 정량한계 값을 구하였다(13~14).

$$\text{LOD} = 3.3 \times (\sigma/S) \quad \dots\dots \text{①}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times (\sigma/S) \quad \dots\dots \text{②}$$

where,  $\sigma$  = standard deviation of response at levels approaching the limits

S = average slope of the calibration curve at levels approaching the limits

ECD 분석 농약인 클로르페나피르, 클로르피리포스, 이마잘릴, 이프로디온, 엔도설판(- $\alpha$ , - $\beta$ , -SO<sub>4</sub>) 및 프로사이미돈의 LOD 값은 0.0005~0.0220( $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ )이었고, LOQ 값은 0.0015~0.0680( $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ )이었다. NPD 분석 농약인 사이프로디닐 및 플루디옥소닐의 LOD값은 0.0018( $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ )과 0.0129( $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ )이었으며, LOQ 값은 0.0055( $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ )과 0.0392( $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ )이었다.

## 2. 직선성 및 상관계수

농약 표준용액은 검출농약의 최저농도와 최고농도가 포함되는 범위에서 5단계 농도로 제조하였고, 5회 반복 주입하였다.

사이프로디닐, 플루디옥소닐, 프로사이미돈, 클로르페나피르, 클로르피리포스 및 엔도설판(- $\alpha$ , - $\beta$ , -SO<sub>4</sub>)의 상관계수(Coefficient of correlation, R<sup>2</sup>)는 모두 0.9990 이상이었으며, 이마잘릴의 상관계수는 0.99719, 그리고 2개의 피크로 분리되는 이프로디온은 0.99908과 0.99761의 상관계수 값을 가져, 모든 성분이 해당 농도범위에서 1.0에 가까운 양호한 직선성을 나타내었다.

**Table 5. Regression equation and correlation coefficient of pesticides**

Pesticide	Regression Equation	Correlation coefficient (R <sup>2</sup> )	Concentration Range ( $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ )
Cyprodinil	y = 97.3696 x + 0.122923	0.99971	0.0290~0.2316
Fludioxonil	y = 31.8087 x - 1.98718	0.99915	0.1650~2.6400
Imazalil	y = 95574.0 x - 11659.3	0.99719	0.1691~2.7060
Iprodion	1 y = 1870.60 x - 117.651	0.99908	0.1792~2.8875
	2 y = 3572.33 x + 413.200	0.99761	0.1792~2.8875
Procymidone	y = 105952 x + 579.269	0.99947	0.0152~0.2428
Chlorfenapyr	y = 581096 x + 702.048	0.99953	0.0134~0.2160
Chlorpyrifos	y = 240020 x - 2861.33	0.99904	0.0312~0.4995
Endosulfan- $\alpha$	y = 949147 x - 5003.31	0.99972	0.0453~0.7250
Endosulfan- $\beta$	y = 824018 x - 2438.77	0.99996	0.0446~0.7132
Endosulfan-SO <sub>4</sub>	y = 393319 x - 16027.4	0.99905	0.0477~0.7625

### 3. 품목별 잔류농약 검출률

표 1에 나타난 바와 같이 실험재료로 사용한 과일 14품목 201건 중 잔류농약이 검출된 과일은 30건(14.9%)이었다. 과일 종류별 검출건수는 감귤류 65건 중 19건, 열대과일류 73건 중 11건에서 잔류농약이 검출되어 각각 29.2%와 15.1%의 검출률을 나타내었으나, 인과류 63건에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 원산지별 잔류농약 검출률은 수입과일의 22.1%, 국내산 과일의 7.1%에서 잔류농약이 검출되어 수입과일에서의 검출률이 국내산 과일에서의 검출률 보다 높게 나타났다. 본 실험에서의 수입과일의 검출률은 2012~2013년 모니터링 한 수입과일에 대한 검출률 19.2%와 경기도내 유통 수입과일류의 잔류농약 검출률 14.5%에 비해 다소 높은 수치를 보였다(15~16). 감귤류 중 레몬은 13건 중 6건인 46.2%의 레몬에서 잔류농약이 검출되어 과일 품목 중 검출률이 가장 높았고, 오렌지 41.7%, 감귤 28.6%, 자몽

20.0%의 검출률을 나타내었다. 그러나 기타 감귤류인 라임과 한라봉, 천혜향에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 열대과일류 중 망고는 14건 중 4건에서 잔류농약이 검출되어 열대과일류 중 가장 높은 28.6%의 검출률을 나타냈고, 키위는 15.8%, 그리고 바나나는 15.4%의 검출률을 나타냈다. 그러나 아보카도, 파인애플, 파파야에서는 잔류농약이 검출되지 않았다.

### 4. 과일별 검출농약의 종류

잔류농약이 검출된 과일에 대해 농약 종류 및 검출농도를 표 6에 나타내었다. 감귤류에서는 클로르페나피르, 클로르피리포스, 사이프로디닐, 플루티옥소닐, 이마잘릴이 검출되었고, 열대과일류에서는 엔도설판, 클로르피리포스, 클로르페나피르, 이프로디온, 프로사이미돈이 검출되었다.

과일 품목별 검출농약을 살펴보면, 감귤에서는 클로르페나피르, 클로르피리포스, 사이프로디닐이

**Table 6.** The list of pesticide and detection frequency of residue pesticide in fruits

Group	Commodity	No. of samples	Frequency of detection	Pesticide (frequency of detection)	Origin	Detection range (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Citrus Fruits	Mandarin	21	6	Chlorfenapyr(3)	Korea(6)	0.048~0.170	1.0
				Chlorpyrifos(2)		0.012~0.045	1.0
				Cyprodinil(1)		0.086	1.0
	Lemon	13	6	Chlorpyrifos(2)	Chile(2)	0.005~0.102	0.3
				Fludioxonil(6)	USA(6)	0.079~3.010	5.0
				Imazalil(1)	Chile(1)	0.171	5.0
Orange	12	5	Chlorpyrifos(5)	USA(3), Chile(1)	0.01~0.070	0.3	
			Imazalil(2)	USA(2)	0.276~0.375	5.0	
Grapefruit	10	2	Chlorpyrifos(2)	USA(1), Republic of South Africa(1)	0.017~0.056	0.3	
Tropical Fruits	Mango	14	4	Endosulfan(4)	Philippines(4)	0.026~0.047	0.1
	Banana	26	4	Chlorpyrifos(4)	Philippines(4)	0.006~0.075	0.25
				Chlorfenapyr(1)	Philippines(1)	0.004	0.5
	Kiwi	19	3	Iprodion(2)	Korea(1), Chile(1)	0.078~2.298	5.0
				Procymidone(1)	Korea(1)	0.037	7.0

MRL : Maximum Residue Limits

검출되었고, 레몬에서는 클로르피리포스, 플루디옥소닐, 이마잘릴이, 오렌지에서는 클로르피리포스와 이마잘릴, 그리고 자몽에서는 클로르피리포스가 검출되었다. 감귤류에서 가장 빈도수가 높게 사용된 농약은 클로르피리포스로 모든 감귤류에서 공통적으로 검출되었다. 감귤류 중 수입과일인 레몬, 오렌지, 자몽에서는 장거리 이동이나 저장 시 부패 변질을 방지하기 위해 사용하는 수확후 처리 농약 클로르피리포스(살충제), 플루디옥소닐(살균제)과 이마잘릴(살균제)의 검출빈도가 높은 반면 국내산 감귤은 클로르페나피르(살충제) 및 사이프로디닐(살균제)가 검출되어 수입과일과 차이가 있었다.

감귤류에서 해당 품목의 농산물 잔류허용기준(MRL)을 초과하여 검출된 농약은 없었으며 MRL에 비해 낮은 수준으로 검출되었다. 감귤에서 클로르페나피르는 0.048~0.170 mg/kg, 클로르피리포스는 0.012~0.045 mg/kg 그리고 사이프로디닐은 0.086 mg/kg이 검출되었다. 레몬에서 클로르피리포스는 0.005~0.102 mg/kg이 검출되었고, 플루디옥소닐은 0.079~3.010 mg/kg이 검출되었는데 MRL 5.0 mg/kg을 적용시키면 안전한 수준이었으며, 이마잘릴이 0.171 mg/kg 검출되었다. 오렌지에서 클로르피리포스가 0.01~0.070 mg/kg, 이마잘릴이 0.276~0.375 mg/kg 검출되었고, 자몽에서는 0.017~0.056 mg/kg의 클로르피리포스가 검출되었다.

열대과일류에서도 해당 품목의 MRL을 초과하여 검출된 농약은 없었으며 MRL에 비해 낮은 수준으로 검출되었다. 열대과일류 품목별로 검출된 잔류농약을 살펴보면 망고에서는 엔도설판 한 성분만 검출되었고 0.026~0.047 mg/kg으로 MRL 0.1 mg/kg에 비해 낮은 수준이었다. 망고에서 검출된 엔도설판은 유기염소계 농약으로 돌연변이 가능성이 있고 기형발생물질로 간주되어 1980년 Stockholm Convention에 따라 북남미 아메리카와 유럽에서 사용이 금지된 농약이지만 아직 다양한 식품에서 검출되고 있는데(17) 유기염소계 농약 특성상 분해속도가 늦어 환경에 오랫동안 잔류된 성분들이 검출된 것으로 보인다. 바나나에서는 2014년도 유통된 제품에서 MRL을 과다하게 초과

해 문제가 되었던 이프로디온은 검출되지 않았고, 클로르피리포스가 0.006~0.075 mg/kg, 클로르페나피르 0.004 mg/kg이 검출되었다. 그리고 키위에서는 이프로디온 0.078~2.298 mg/kg이 검출되었고, 프로사이미돈이 0.037 mg/kg 검출되었다. 키위에서 검출된 이프로디온은 국내산과 칠레산에서 각각 1건씩 검출되었는데 칠레산 키위에서 높은 수치를 나타냈으나, MRL 이하의 값이었다.

### 5. 과일의 과육 및 과피 분리실험 시 잔류농약 검출량

잔류농약이 검출된 과일 30건에 대해 과육을 과육과 과피로 분리하여 잔류농약검사를 실시한 결과를 표 7에 나타내었다.

감귤 과피에서 클로르페나피르는 0.149~0.489 mg/kg, 클로르피리포스는 0.069~0.184 mg/kg 그리고 사이프로디닐은 0.204 mg/kg이 검출되었다. 레몬에서 클로르피리포스는 0.008~0.179 mg/kg이 검출되었고, 플루디옥소닐은 0.179~10.440 mg/kg이 검출되었으며, 이마잘릴이 0.461 mg/kg 검출되었다. 오렌지에서 클로르피리포스가 0.063~0.288 mg/kg, 이마잘릴이 0.276~1.487 mg/kg 검출되었고, 자몽에서는 0.071~0.340 mg/kg의 클로르피리포스가 검출되었다. 감귤류 과일전체 실험에 비해 감귤 과피에서는 2.5~6배, 레몬은 2~9배, 오렌지는 3~8배, 자몽은 4~6배 정도 많은 양으로 잔류농약이 검출되었다.

열대과일류인 망고과피에서 엔도설판이 0.031~0.636 mg/kg, 바나나 과피에서는 클로르피리포스가 0.021~0.193 mg/kg, 클로르페나피르 0.006 mg/kg이 검출되었다. 그리고 키위과피에서는 이프로디온 0.190~8.022 mg/kg이 검출되었고, 프로사이미돈이 0.075 mg/kg 검출되었다. 열대과일류 과일 전체 실험에 비해 망고과피에서는 3~18배, 바나나는 2~15배, 키위는 2~4배 많은 잔류농약이 검출되었다.

과육 중 칠레에서 수입한 키위의 과육을 제외한 모든 과육에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 키위를 제외한 다른 과일의 과육에서는 잔류농약이 검출되지 않았는데 이들 과일은 껍질이 두껍고 표면이 비교적 매끄러워 표면에 살포된 농약이 과육

안까지 침투되기 어렵기 때문으로 보인다. 이에 비해 키위는 과피가 얇고 잔털이 많아 과육 안으로 농약이 침투될 가능성이 다른 과일에 비해 훨씬 높다고 볼 수 있다(18). 키위의 과육에서 이프로디온이 2.298 mg/kg이 검출되었지만 이는 과일 전체에 대해 적용하는 잔류농약허용기준 5.0 mg/kg을 적용해도 안심할 수 있는 수준이다.

껍질을 제거하고 섭취하는 과일은 껍질을 벗긴 후 섭취하면 농약의 대부분이 제거되어 안심할 수 있으나 과일껍질 제거 과정에서 과육으로 농약성분이 손이나 칼로부터 이행될 가능성을 줄이기 위해 세척에 주의가 필요하다(19). 감귤류처럼 껍질을 한약재원료(진피)로 사용한다거나 마멀레이드

나 잼 등으로 가공하여 껍질을 섭취하게 되는 경우 과피에 잔류하는 농약 제거에 주의가 요구된다고 할 수 있다.

## 6. 과일별 검출농약의 안전성 검토

과일 중량의 10~32%를 차지하는 껍질부위에는 만성질환을 예방할 수 있는 페놀 화합물 등 각종 생리활성 물질들이 많이 함유되어 있으며, 최근 장수식으로 널리 알려져 많은 관심을 끌고 있는 전체식(macrobiotic diet)의 원리 또한 자연식품의 전체부위의 식용을 강조하였다(20). 과일 껍질의 중요성이 강조됨에 따라 과일을 껍질째 섭취하거나 껍질 포함 제조 가공하는 식품이 늘고 있어

**Table 7.** The amount of detected residual pesticide in peel and pulp of fruits

Group	Commodity	No. of samples	Pesticide (frequency of detection)	Detection range(mg/kg)	
				Peel	Pulp
Total		30			
Sub total		19			
Citrus Fruits	Mandarin	6	Chlorfenapyr(3)	0.149~0.489	N.D.
			Chlorpyrifos(2)	0.069~0.184	N.D.
			Cyprodinil(1)	0.204	N.D.
	Lemon	6	Chlorpyrifos(2)	0.008~0.179	N.D.
			Fludioxonil(6)	0.179~10.440	N.D.
			Imazalil(1)	0.461	N.D.
	Orange	5	Chlorpyrifos(5)	0.063~0.288	N.D.
			Imazalil(2)	0.267~1.487	N.D.
	Grapefruit	2	Chlorpyrifos(2)	0.071~0.340	N.D.
	Sub total		11		
Tropical Fruits	Mango	4	Endosulfan(4)	0.031~0.636	N.D.
			Chlorpyrifos(4)	0.021~0.193	N.D.
	Banana	4	Chlorfenapyr(1)	0.006	N.D.
			Iprodion(2)	0.190~8.022	0.117
Kiwi	3	Procymidone(1)	0.075	N.D.	

껍질을 가공식품 원료로 사용가능한 과일에 대해 잔류농약 안전성 검토가 더욱 필요하다.

본 연구에서 과일의 잔류농약 모니터링 결과 품목별 2회 이상 검출된 농약에 대해 위해성 평가를 실시하였다. 농약 평균 잔류량은 연구결과 얻은 잔류농약 검출량을 바탕으로 평균 농약잔류량을 구하고 이에 각각의 농산물에 대한 일일 섭취량을 곱하여 1인 일일 추정섭취량(EDI)을 구하였다. 이때 검출한계 이하인 검체에 대해서는 FAO/WHO에서 보고된 Environmental Health Criteria 240 및 U.S.EPA에서 보고된 가이드라인에 따라 1/2 LOD 값을 곱하였다(21~23). 잔류농약이 포함된 식품 섭취가 안전한지의 여부는 허용 가능한 ADI와 EDI의 비 즉 %ADI 값으로 판정하는데, ADI는 식약처에 고시된 값에 한국인 평균치 및 아시아 체중 권고치인 55 kg을 곱하여 사용하였다. 껍질을 제거하고 섭취하는 과일에 대한 안전성 검토하기 위해 %ADI를 구하여 표 8에 나타내었다. 표 8에 나타난 각품목별 과일에 대한 농약성

분의 위해성평가, %ADI는 0.00007~0.06352로 아주 미미한 수준으로 껍질을 벗겨 먹는 과일에 대한 잔류농약 검출 수준은 매우 안전하다고 볼 수 있다.

## 요 약

본 연구는 서울 강북지역에 유통되는 수입 및 국산 과일 중 껍질을 제거하고 섭취하는 감귤류, 열대과일 및 인과류에 대해 잔류농약을 모니터링 하고 잔류농약이 검출된 과일에 대해서 과육과 과피로 분리하여 과일의 부위별 잔류농약 안전성을 검토하였다.

1. 껍질 제거하고 섭취하는 과일에 대해 잔류농약을 분석한 결과 농약잔류허용기준을 초과하는 과일은 없었고, 총 201건의 과일 중 14.9%인 30건에서 잔류농약이 검출되었다. 국내산 과일 및 수입과일의 잔류농약 검출률은 각각 7.1%

**Table 8.** Risk assessment of detected residual pesticide from fruits

Group	Pesticide	Commodity	ALD <sup>1)</sup> (mg/kg)	ADI <sup>2)</sup> (mg/person/day)	EDI <sup>3)</sup> (mg/person)	% AD I(EDI/ADI)(%)
Citrus Fruits	Chlorfenapyr	Mandarin	0.01564	1.43	0.00003	0.00241
	Chlorpyrifos	Mandarin	0.00466	0.55	0.00001	0.00186
		Lemon	0.01005	0.55	0.00001	0.00010
		Orange	0.0117	0.55	0.00018	0.03209
		Grapefruit	0.08112	0.55	0.00162	0.00029
	Fludioxonil	Lemon	0.29032	22	0.00002	0.00007
Tropical Fruits	Imazalil	Orange	0.06988	1.65	0.00105	0.06352
	Chlorpyrifos	Banana	0.00632	0.55	0.04676	0.00850
	Endosulfan	Mango	0.01250	0.33	0.00001	0.00303
	Iprodion	Kiwi	0.15547	3.3	0.07774	0.00236

1) ALD : Average level of detection

2) ADI : Acceptable daily intake

3) EDI : Estimated daily intake = Daily food intake(g) × ALD

- 와 22.1%였고, 과일종별 검출률은 감귤류 29.3%, 열대과일류 15.1%였으나, 인과류에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 레몬 13건중 6건에서 잔류농약이 검출 가장 높은 검출률을 나타냈고 오렌지 41.7%, 감귤과 망고는 28.6%, 키위 15.8%, 그리고 바나나는 15.4% 순이었다.
2. 검출된 농약성분은 사이프로디닐, 플루디옥소닐, 이마잘릴, 이프로디온, 프로사이미돈, 클로르피리포스, 클로르페나피르 등 8종의 농약이었다.
  3. 검출된 농약성분의 검출한계는 0.0005~0.0220 mg/kg, 정량한계는 0.0015~0.0680 mg/kg이었고, 검량선의 상관계수는 0.99761~0.99996으로 모두 양호한 직선성을 나타냈다.
  4. 과육과 과피로 분리하여 실험한 결과 과피에서는 전체과일에서 검출된 양의 2~18배의 잔류농약이 검출되었고, 키위를 제외한 모든 과육에서는 잔류농약이 검출되지 않았으며, 키위에서 검출된 이프로디온은 농산물잔류허용기준 이내의 값이었다.
  5. 감귤류 및 열대과일류에서 검출된 잔류농약에 대한 위해성 평가를 실시하였으며 %ADI 값이 0.00007~0.06352로 안심할 수 있는 수준이었다.
3. Kubloa, J and Siriamornpun, S : Phytochemicals and antioxidant activity of different fruit fractions(peel, pulp, aril, and seed) of Yhai gac. Food Chem., 127:1138~1145, 2011.
  4. Contreras, CJ, Calderon, JL, Cuerra, HE and Garcia VB : Antioxidant capacity, phenolic content, and vitamin C in pulp, peel, and seed form 24 exotic fruits from Colombia. Food Res. Int., 44:2047~2053, 2011.
  5. 농림축산식품부 : 농림축산식품통계연보. p.116, 2014.
  6. 관세청 : FTA 10년 과일류 수입변화 추이 (보도자료), 2014.
  7. 이주영, 최원조, 이희정, 신용운, 도정아, 김우성, 최동미, 채갑용, 강찬순 : 2009년 유통농산물 중 잔류농약 실태조사. 한국식품위생안전성학회지, 24:192~202, 2010.
  8. Kim, JB, Song, BH, Jeon, JC, Lim, GJ and Lim, YB : Effects of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops. Korean J. Pestic. Sci., 1:35~40, 1997.
  9. 양용식, 서정미, 김종필, 오무술, 정재근, 김은선 : 광주지역에서 유통되고 있는 수입 농산물의 잔류농약 실태조사. 한국식품위생안전성학회지, 21(2):52~59, 2006.
  10. Elena, D, Assunta, Z, Alessandra, TZ, Caterina, LR and Maurizio, B : Lc/Esi/Ms/Ms determination of postharvest fungicide residues in citrus juices. LWT-Food Science and Technology, 43:1301~1306, 2010.
  11. 식품의약품안전처 수입식품 등 검사연보, 2011, 2012.
  12. 식품의약품안전처 : 식품공전시험법 I, p.9-4-1~9-4-19, 2013.
  13. International Conference on Harmonization of Technical Requirements for registration of Pharmaceuticals for Human

## 참고문헌

1. 박지수, 한인화 : 추출용매를 달리한 한국산 배 과피의 생리 활성. 한국식품과학회지, 47(2): 254~260, 2015.
2. Sandra, C, Raquel, P and Ana, B : Effect of drying temperatures on the phenolic composition and antioxidant activity of pears of Rocha variety. J. Food Measurement Charact., 8:105~112, 2014.

- Use(ICH). Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1). 2005.
14. 권지은, 도정아, 박혜진, 이지영, 조윤제, 오제호, 이규식, 이상재, 장문익: GC-ECD를 이용한 flutianil 잔류량 분석법 개발 및 확인. 한국식품과학회지, 46(1):7~12, 2014.
  15. 이정숙, 박경애, 정소영, 조성애, 김남훈, 김윤희, 이새람, 이정미, 유인실, 정권 : 서울지역 유통 수입과일의 잔류농약 실태조사(2012~2014년), 서울특별시보건환경연구원보, 50:91~101, 2014.
  16. 조윤식, 강정복, 김양희, 정진아, 허정원, 이소현, 임영식, 배호정, 강홍규, 이정희, 정은숙, 이병훈, 박용복, 이정복: 경기도내 유통 수입과실류의 잔류농약 실태조사. 경기도보건환경연구원보, 24:85~93, 2011.
  17. Mario, P, Luisa, CS, Helna, B, Elisane, L, Valentina, FD, and Cirstina, DM : Validation of QuEChERS method for organochlorine pesticides analysis in tamarined products : Peel, fruit and commercial pulp. Food Control, 54:374~382, 2015.
  18. 황래홍, 조태희, 조인순, 엄정훈, 최부철, 박영혜, 김현정, 김정현: 수입과일에 살포된 수확 후 처리농약(Post-harvest pesticide)의 경시적 변화. 한국식품위생안전성학회지, 25(3): 245~250, 2010.
  19. Yuncheng, L, Bining, J, Qiyang, Z, Chengqiu, W, Yong, G, Yaohai, Z and Weijun, C : Effect of commercial processing on pesticide residues in orange products. Eur. Food Res. Technolo., 234:449~456, 2012.
  20. Marrtes, C, Small, S and Waltz-Hill, M : Alternative nutrition therapies in cancer patients. Semin. Oncol. Nurs., 21:173~176, 2005.
  21. 식품의약품안전평가원 : 2014년 국내 유통 농산물 잔류농약 모니터링 연구, p.210.
  22. 정세진, 김혜영, 김지형, 염미숙, 주중희, 이수연 : 인천지역 유통 과일 중 잔류농약 모니터링 및 위해성 평가. 한국환경농학회지, 33(2): 111~120, 2014.
  23. 도영숙, 김중범, 강석호, 김난영, 엄미나, 박용배, 오문석, 윤미혜 : 경기도내 유통 과실류의 잔류농약 위해평가(2006~2010). 농약과학회지, 16(2):85~97, 2012.